

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-128924

(P2000-128924A)

(43)公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 H 0 1 7
20/18		20/18	4 J 0 2 7
299/00		299/00	4 J 1 0 0
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	E

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平10-299473	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成10年10月21日(1998.10.21)	(72)発明者	中川 佳樹 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所
		(72)発明者	北野 健一 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 末端にアルケニル基を有する重合体の製造方法及び該重合体を用いた硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】ヘテロ原子を介することなく、炭素-炭素結合のみにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造法であって、これまでの方法よりより有用な方法、ならびにそれらを用いた硬化性組成物及び用途を提供することである。

【解決手段】ビニル系重合体の末端ハロゲン基に対し、一般式1で表される基を有する有機亜鉛化合物を反応させ、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造する方法。



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基である。)

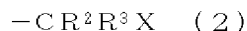
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル系重合体の末端ハロゲン基に対し、一般式1で表される基を有する有機亜鉛化合物を反応させ、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造する方法。



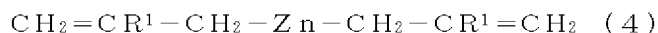
(式中、 $\text{R}^1$ は水素又はメチル基である。)

【請求項2】 ビニル系重合体の末端ハロゲン基が、一般式2で示される構造であることを特徴とする請求項1記載の方法。



(式中、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、同一又は異なって、ビニル系モノマーの重合性エチレン基に結合した基に由来する水素又は1価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

【請求項3】 ビニル系重合がリビングラジカル重合により製造されることを特徴とする請求項1又は2記載の方法。



(式中、2つの $\text{R}^1$ は、同一又は異なって、水素又はメチル基である。)

【請求項10】 請求項1～9のいずれか一項に記載の方法により製造された末端にアルケニル基を有するビニル系重合体。

【請求項11】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が、1.8未満の値である請求項10記載の重合体。

【請求項12】 数平均分子量が、500～10000の範囲にある請求項10又は11記載の重合体。

【請求項13】 請求項1～7のいずれかに記載の方法により製造された重合体の末端アルケニル基のヒドロシリル化反応により得られる、末端に架橋性シリル基を有する重合体。

【請求項14】 (A)請求項1～8のいずれかに記載の方法により製造された末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物、からなる硬化性組成物。

【請求項15】 請求項13に記載の方法により製造された末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物。

【請求項16】 請求項9又は10に記載の硬化性組成物を用いたシーリング材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法、ならびに該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】末端に官能基としてアルケニル基を有す※50

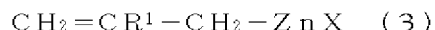
\*【請求項4】 リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 触媒として用いる遷移金属錯体が、銅錯体であることを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 ビニル系単量体が、(メタ)アクリル系単量体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 ビニル系単量体が、アクリル酸エステル系単量体であることを特徴とする請求項6記載の方法。

10 【請求項8】 有機亜鉛化合物が一般式3で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。



(式中、 $\text{R}^1$ は水素又はメチル基である。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

【請求項9】 有機亜鉛化合物が一般式4で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

20 ※重合体は、適当な硬化剤と組み合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。例えば、末端にアルケニル基を有する重合体は、硬化剤としてヒドロシリル基含有化合物を用いることにより、あるいは光反応を利用することにより架橋硬化する。

【0003】このような、アルケニル基を末端に有する重合体の主鎖骨格として、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル系重合体、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレン、あるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【0004】ビニル系重合体の中でも、特に(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、架橋性官能基としてアルケニル基を側鎖に有する(メタ)アクリル系重合体は高耐候性の塗料等に利用されている。

【0005】ビニル系重合体は、主鎖骨格が炭素-炭素結合のみからなり、高い耐候性を示す。ビニル系重合体の分子鎖末端に、アルケニル基を導入することができれば、側鎖にアルケニル基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。

【0006】特開平5-255415には連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成

法が、また、特開平5-262808には、ヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されているが、これらの方法では、両末端に確実にアルケニル基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。両末端に確実にアルケニル基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならない、製造工程上問題である。さらに、これらの製造方法により得られる(メタ)アクリル系重合体は、連鎖移動剤により、主鎖骨格中にヘテロ原子が導入されてしまう。

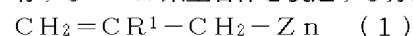
【0007】発明者らは最近、有機錫をはじめ、有機亜鉛を含む様々な有機金属化合物により重合体の末端にアルケニル基を導入する方法を見出した(特開平9-272714号公報)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ヘテロ原子を介することなく、炭素-炭素結合のみにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造法としてより好ましい方法、ならびにそれらを用いた硬化性組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、ビニル系重合体の末端ハロゲン基に対し、一般式1で表される基を有する有機亜鉛化合物を反応させ、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造する方法に関する。

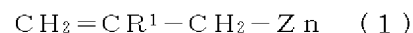


(式中、 $\text{R}^1$ は水素又はメチル基である。)

本発明に用いられるハロゲン末端を有するビニル系重合体は、好ましくはリビングラジカル重合により製造され、更に好ましくは原子移動ラジカル重合により製造される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、ビニル系重合体の末端ハロゲン基に対し、一般式1で表される基を有する有機亜鉛化合物を反応させ、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造する方法に関する。



(式中、 $\text{R}^1$ は水素又はメチル基である。)

＜末端にハロゲン基を有するビニル系重合体の合成＞以下に、末端にハロゲン基を有するビニル系重合体の合成について説明する。

重合法

【0011】リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者であ

る。「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、コバルトボルフィリン錯体(J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943)やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの(Macromolecules, 1994, 27, 7228)、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすく、制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、リビングラジカル重合では停止反応が起こりにくいため、分子量分布の狭い( $M_w/M_n=1.1\sim1.5$ )重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができきる。

【0012】「リビングラジカル重合法」は、その特性上、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入可能であることから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい。

【0013】「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。本発明の方法においても、この原子移動ラジカル重合が好ましい。原子移動ラジカル重合の条件としては、上記文献並びにWO 9630421及びWO 9718247を参照のこと。

【0014】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。

モノマー

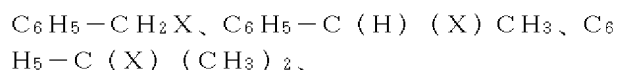
本発明のリビングラジカル重合に用いるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、

(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビ

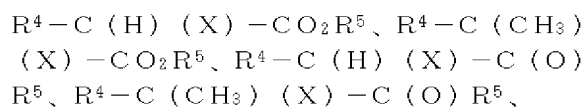
ニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わず、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

#### 原子移動ラジカル重合の開始剤

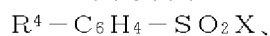
原子移動ラジカル重合では、限定はされないが、開始剤として、有機ハロゲン化合物(例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)又はハロゲン化スルホン化合物を用いる。具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は、同一若しくは異なって、水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

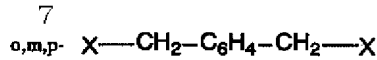


(上記の各式において、 $\text{R}^4$ 水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

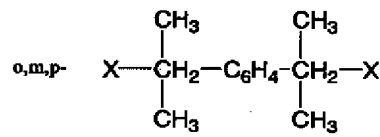
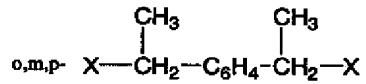
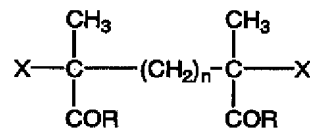
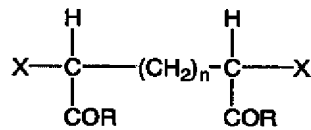
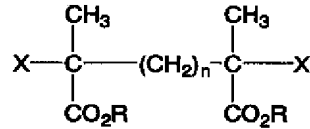
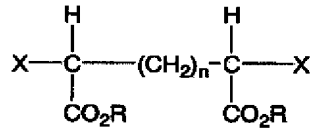
【0015】上記原子移動ラジカル重合において、開始剤として、2つ以上の開始点を有する有機ハロゲン化合物又はハロゲン化スルホン化合物を用いて重合を行い、本発明の方法を実施すると、本発明のアルケニル基を1分子内に2つ以上有するビニル系重合体を製造することができる。このような開始剤を具体的に例示すれば、

【0016】

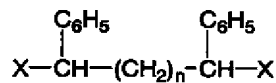
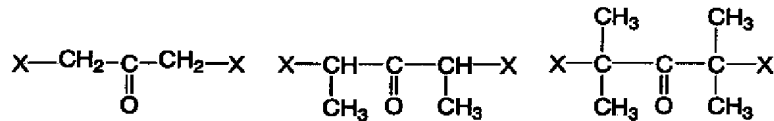
【化1】



8

(式中、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



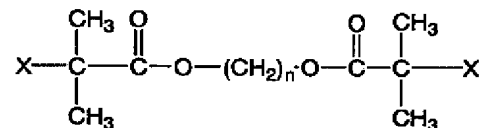
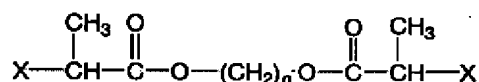
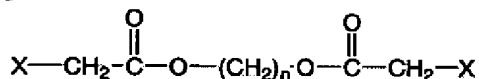
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基、または炭素数7～20アラルキル基を表す。C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>は、フェニレン基を表す。nは0～20の\*

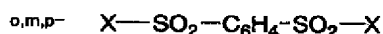
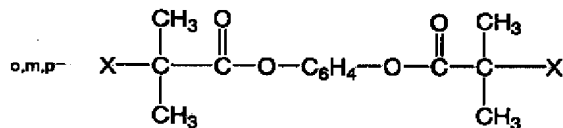
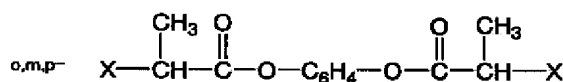
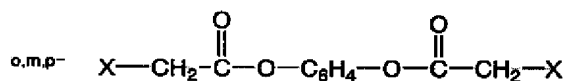
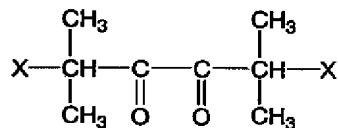
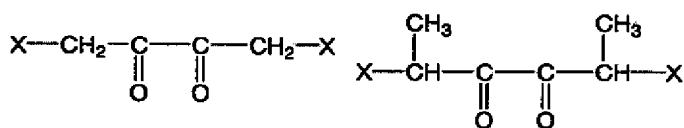
\* 整数を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。)

【0017】

【化2】



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



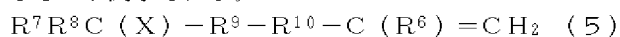
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基、または炭素数7～20アラルキル基を表す。C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>は、フェニレン基を表す。nは0～20の整数を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。)等が挙げられる。

【0018】また、原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の開始剤由来の主鎖末端に官能基を、他方の重合成長末端に本発明の方法によるアルケニル基を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

【0019】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式5に示す構造を有す

\*るものが例示される。



(式中、R<sup>6</sup>は水素、またはメチル基、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、R<sup>9</sup>は、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、またはo-, m-, p-フェニレン基、R<sup>10</sup>は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでも良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

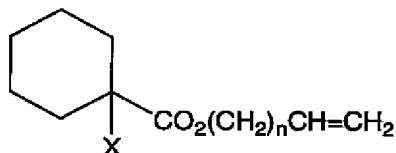
置換基R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0020】一般式5で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

$$\begin{aligned} & \text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2, \text{H}_3\text{CC} \\ & (\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2, (\text{H}_3 \\ & \text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH} \\ & _3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH} \\ & _2, \end{aligned}$$

【0021】

【化3】

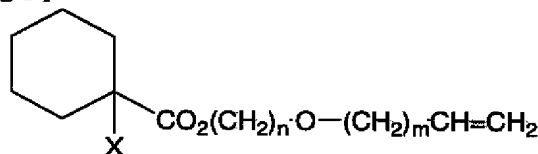


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$$\begin{aligned} & \text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{C} \\ & \text{H}_2, \text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2, (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O} \\ & (\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \\ & (\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2, \end{aligned}$$

【0022】

【化4】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

$$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=C \quad *30$$
$$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^6)-\text{R}^{10}-\text{C}(\text{R}^7)(\text{X})-\text{R}^{11}-\text{R}^8 \quad (6)$$

(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>10</sup>、Xは上記に同じ、R<sup>11</sup>は、直接結合、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す) R<sup>10</sup>は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R<sup>11</sup>としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R<sup>10</sup>が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R<sup>11</sup>としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0023】一般式6の化合物を具体的に例示するならば、

$$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}, \text{C} \\ \text{H}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C} \\ (\text{H})(\text{X})\text{CH}_3, \text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2, \text{※50}$$

\*  $\text{H}_2$ 、 $\text{o}$ 、 $\text{m}$ 、 $\text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{o}$ 、 $\text{m}$ 、 $\text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、  
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$$\begin{aligned} & \text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2\text{, o, m, p-CH}_3\text{C(H)} \\ & \text{(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2\text{, o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{CH=CH}_2\text{,} \end{aligned}$$

10  $4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_m\text{CH}=\text{CH}_2$ 、  
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、  
nは1~20の整数、mは0~20の整数)

$$\begin{aligned} & \text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH} \\ & =\text{CH}_2\text{、o, m, p-CH}_3\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-} \\ & \text{O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=CH}_2\text{、o, m, p-CH}_3\text{CH} \\ & \text{}_2\text{C(H)(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH=C} \\ & \text{H}_2\text{、} \end{aligned}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

20  $\text{o, m, p-XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-}$   
 $\text{(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$ 、 $\text{o, m, p-CH}_3\text{C(H)}$   
 $\text{(X)-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-C}$   
 $\text{H=CH}_2$ 、 $\text{o, m, p-CH}_3\text{CH}_2\text{C(H)(X)-}$   
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2\text{)}_n\text{-O-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH}_2$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式6で示される化合物が挙げられる。

※ $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アリールキル基)等を挙げることができる。

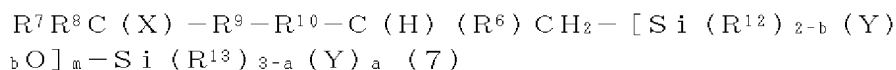
【0024】アルケニル基を有するハロゲン化スルホン化合物の具体例を挙げるならば、

$$\begin{aligned} & \text{o-}, \text{m-}, \text{p-CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4- \\ & \text{SO}_2\text{X}, \text{o-}, \text{m-}, \text{p-CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n- \\ & \text{O-C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}, \end{aligned}$$

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ

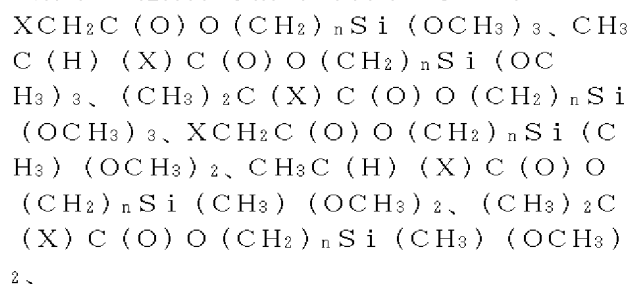
素、 $n$ は $0 \sim 20$ の整数)等である。

【0025】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン＊

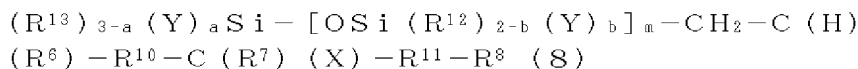
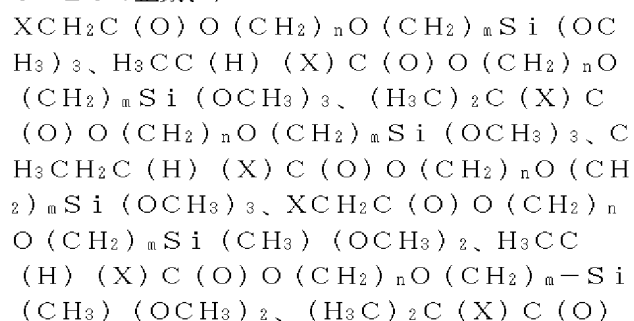


(式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $X$ は上記に同じ、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(R')_3SiO-$  ( $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^{12}$ または $R^{13}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $Y$ が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

一般式 7 の化合物を具体的に例示するならば、

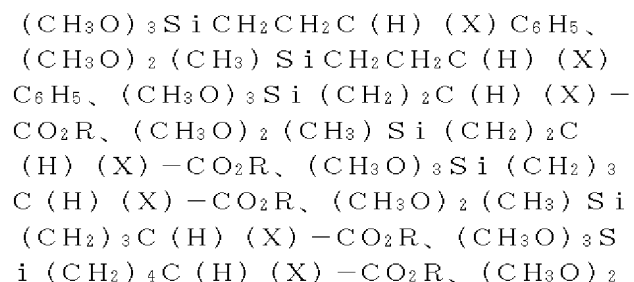


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数。)

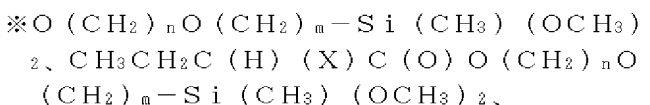


(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、  
a、b、m、X、Yは上記に同じ)

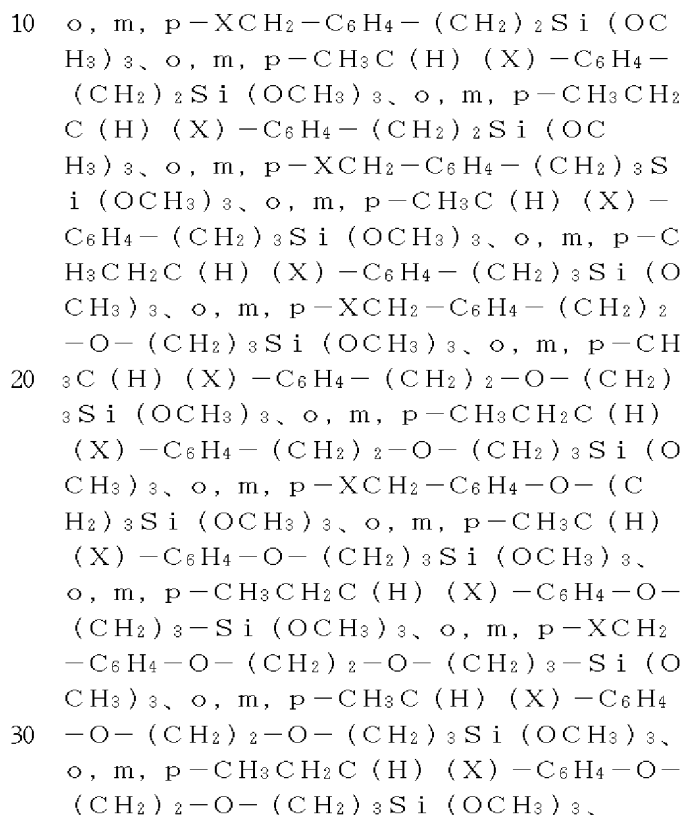
このような化合物を具体的に例示するならば



\* 化物としては特に限定されず、例えば一般式 7 に示す構造を有するものが例示される。

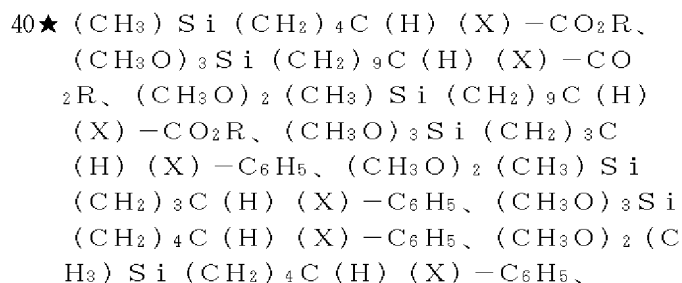


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

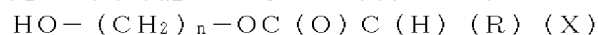
【0026】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物としてはさらに、一般式8で示される構造を有するものが例示される。



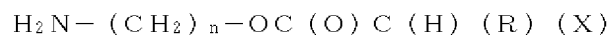
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等が挙げられる。



【0027】上記ヒドロキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



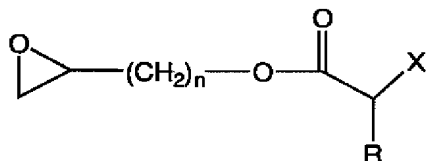
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数) 上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数) 上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0028】

【化5】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

原子移動ラジカル重合の触媒

上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好ましいものとして、7、8、9、10、11族の遷移金属錯体が、さらに好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2，2'-ビピリジル及びその誘導体、1，10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ )も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2価

のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ )も、触媒として好適である。

溶媒・重合条件

本発明のリビングラジカル重合は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体 $\text{CO}_2$ を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0029】重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

分子量

本発明のビニル系重合体の分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる。

分子量分布

本発明のビニル系重合体の分子量分布、すなわちゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の熔融粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いのが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。

＜アルケニル基の導入法＞

アルケニル基導入剤

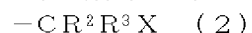
上記のような末端にハロゲン基を有するビニル系重合体に対し、一般式1で表される基を有する有機亜鉛化合物を反応させ、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を製造することができる。



(式中、 $\text{R}^1$ は水素又はメチル基である。)

ビニル系重合体の末端ハロゲン基は、限定はされない

が、一般式2で示される構造であることが好ましい。



(式中、 $R^2$ 及び $R^3$ は、同一又は異なって、ビニル系モノマーの重合性エチレン基に結合した基に由来する水素又は1価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)



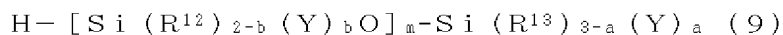
(式中、2つの $R^1$ は、同一又は異なって、水素又はメチル基である。)

一般式1に示される基を有する有機亜鉛化合物の合成法は、一般に知られている方法により合成することができ、例えば、J. Organometal. Chem., 44 (1972) 等の論文に述べられている。

アルケニル基導入条件

一般式1に示される基を有する有機亜鉛化合物を反応させて、重合体末端にアルケニル基を導入する反応条件は、特に限定されない。

【0030】この反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル※



(式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-(R')$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^{12}$ または $R^{13}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+m \geq 1$ であることを満足するものとする)で表される化合物が例示される。

【0033】上記Yで示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好まし

\*一般式1に示される基を有する有機亜鉛化合物は、限定はされないが、一般式3、あるいは、一般式4で表される化合物であることが好ましい。



(式中、 $R^1$ は水素又はメチル基である。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

※等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、超臨界流体 $CO_2$ を媒体とする系においても反応を行うことができる。これらの中でも、極性の非プロティック溶媒が好ましく、具体的にはテトラヒドロフランやジエチルエーテルが挙げられる。

【0031】反応は、限定はされないが、 $-80 \sim 200^\circ C$ の範囲で行うことができ、好ましくは、 $-40 \sim 100^\circ C$ の範囲である。

【0032】原子移動ラジカル重合系中に直接上記有機亜鉛化合物を添加しても構わないし、一旦、末端にハロゲン基を有する重合体を単離した後に反応させても構わない。

<末端官能基の変換>

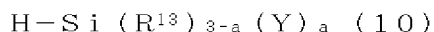
ヒドロシリル化

本発明の方法により製造された重合体の末端アルケニル基は、ヒドロシリル化反応により架橋性シリル基に変換することができる。これに用いることができるヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式9

★い。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $a+mb$ 、すなわち、加水分解性基の総和は、1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なってもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は、1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には20個程度までであってもよい。

【0034】上記一般式9における $R^{12}$ 、 $R^{13}$ の具体例としては、例えば、メチル基やエチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 $R'$ がメチル基やフェニル基等である $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。

【0035】これらヒドロシラン化合物の中でも、特に一般式10



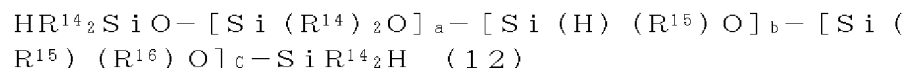
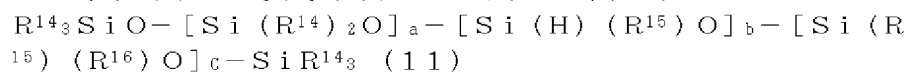
(式中、 $R^{13}$ 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性基を有するヒドロシラン化合物が、入手容易な点から

好ましい。一般式9または10で示される架橋性基を有するヒドロシラン化合物の具体例としては、

$\text{HSiCl}_3$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ 、 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HSi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{H}_3)_2)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$

(ただし、上記化学式中、 $\text{C}_6\text{H}_5$ はフェニル基を示す)等が挙げられる。

【0036】上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、主鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化触媒を使用することができる。このヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、有機過酸化化合物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、及び、遷移金属触媒等が挙げられる。上記ラジカル開始剤としては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*tert*-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼン等のジアルキルペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド；過安息香酸-*tert*-ブチル等の過酸エステル；過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシル等のペルオキシジカーボネート；1,1-ジ(*tert*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,4,4,4-テトラメチルシクロヘキサン等のペルオキシシクロヘキサン等が挙げられ\*



(式中、 $\text{R}^{14}$ 及び $\text{R}^{15}$ は、同一若しくは異なって、炭素数1~6のアルキル基、又は、フェニル基を表す。 $\text{R}^{16}$ は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。 $a$ は、0~100の整数を表す。 $b$ は、2~100の整数を表す。 $c$ は、0~100の整数を表す。)、及び、下記一般式13で表される環状ポリシロキサン；

【0041】

＊る。

【0037】また、上記遷移金属触媒としては特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体等が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPH}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{TiCl}_4$ 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。

【0038】触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}$ molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので $10^{-1}$ mol以上用いないのが好ましい。

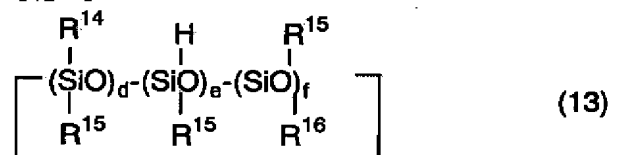
付加型硬化

本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体より、これを主剤とする硬化性組成物を得ることができる。すなわち、本発明の硬化性組成物は、(A)本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、(B)ヒドロシリル基含有化合物を含有するものである。

【0039】(A)成分のビニル系重合体は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。(A)成分の分子量としては特に限定されず、500~100000の範囲にあるのが好ましく、3000~50000の範囲にあるのがより好ましい。500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上であると、非常に高粘度又は溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0040】(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。すなわち、下記一般式11又は12で表される鎖状ポリシロキサン；

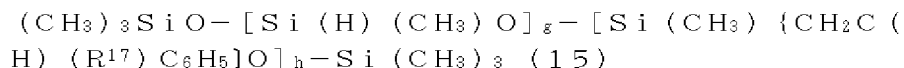
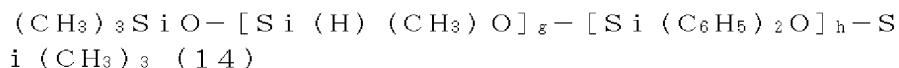
※【化6】



※50 (式中、 $\text{R}^{14}$ 及び $\text{R}^{15}$ は、炭素数1~6のアルキル基、

21

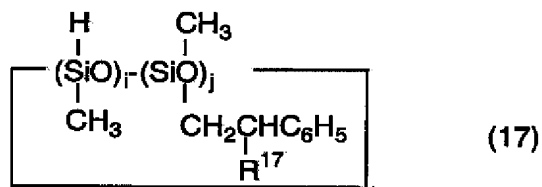
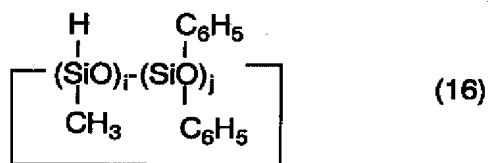
又は、フェニル基を表す。 $R^{16}$ は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。 $d$ は、0～8の整数を表す。 $e$ は、2～10の整数を表す。 $f$ は、0～8の整数を表す。なお、 $d$ 、 $e$ 及び $f$ は、 $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)を用いることができる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これら\*



(式中、 $R^{17}$ は、水素又はメチル基を表す。 $g$ は、2～100の整数を表す。 $h$ は、0～100の整数を表す。 $C_6H_5$ は、フェニル基である。)

【0042】

【化7】



(式中、 $R^{17}$ は、水素又はメチル基を表す。 $i$ は、2～10の整数を表す。 $j$ は、0～8の整数を表す。なお、 $i$ 及び $j$ は、 $3 \leq i + j \leq 10$ の関係を満たす。 $C_6H_5$ は、フェニル基である。)  
更に、(B)成分のヒドロシリル基含有化合物として、※

22

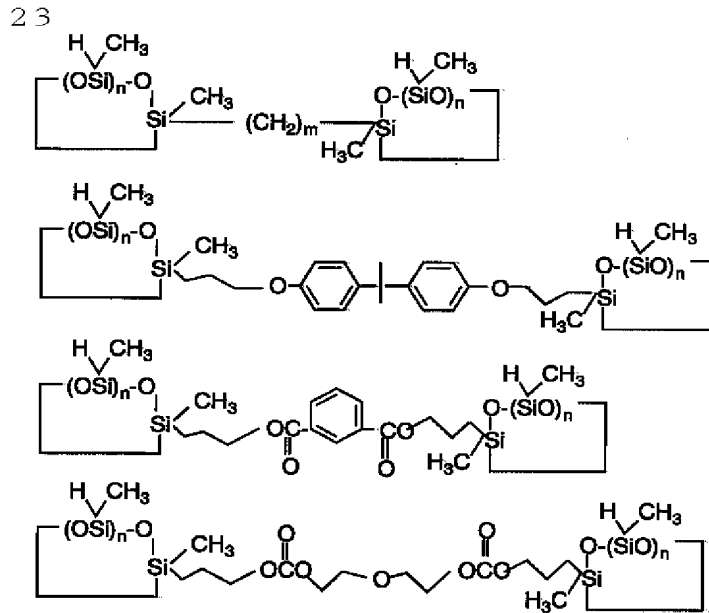
\*のポリシロキサンの中でも、ビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有するポリシロキサンが好ましい。このような化合物の例として、下記一般式14又は15で表される鎖状ポリシロキサン、及び、下記一般式16又は17で表される環状ポリシロキサンが挙げられる。

※上記一般式11～17で表されるポリシロキサンに対して、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。上記の2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1，4-ペンタジエン、1，5-ヘキサジエン、1，6-ヘプタジエン、1，7-オクタジエン、1，8-ノナジエン、1，9-デカジエン等の炭化水素系化合物；O，O'-ジアリルビスフェノールA、3，3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物；ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物等が挙げられる。

【0043】このような化合物は、ヒドロシリル化触媒の存在下、上記一般式11～17のポリシロキサンに対して、少量の上記アルケニル基含有低分子化合物をゆっくり滴下することにより得られる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたヒドロシリル基含有化合物の除去のしやすさ、及び、(A)成分であるビニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0044】

【化8】



(nは2～4の整数、mは5～10の整数)

(nは、2、3又は4である。mは、5～10の整数である。)

本発明の硬化性組成物において、ビニル系重合体(A)とヒドロシリル基含有化合物(B)は、任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が、0.2～5.0の範囲にあることが好ましく、0.4～2.5であることがより好ましい。モル比が5以上になると、硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラックやボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0045】成分(A)と成分(B)との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を更に添加してもよい。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、既に述べたものを全て用いることができる。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1}$ ～ $10^{-8}$ molの範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ～ $10^{-6}$ molの範囲である。 $10^{-8}$ molより少ないと硬化が十分に進行しない。また、ヒドロシリル化触媒は高価であるので、 $10^{-1}$ mol以上は用いないのが好ましい。

【0046】上記硬化性組成物において、2成分(A)及び(B)と、必要に応じて上記ヒドロシリル化触媒とを混合し硬化させれば、深部硬化性の優れた均一な硬化物を得ることができる。硬化条件については特に限定されず、一般に0℃～200℃、好ましくは30℃～150℃で硬化するのがよい。特に、80℃～150℃の高温では10秒～1時間程度の短時間で硬化するものも得

られる。硬化物の性状は、用いる(A)ビニル系重合体及び(B)ヒドロシリル基含有化合物の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

#### 縮合型硬化

本発明においては、上記の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物を調製することもできる。

【0047】この硬化性組成物においては、主成分である架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いてもよい。その分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましく、3000～50000の範囲がより好ましい。分子量が500以下であると、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。

【0048】架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体は、水分と接触すると、架橋反応により3次元化して硬化する。加水分解速度は、温度、湿度、及び、架橋性シリル基の種類により変化するので、使用条件に応じて適切な架橋性シリル基を選択しなければならない。また、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の保存の際には、水分との接触を可能な限り断つことが好ましい。

【0049】上記硬化性組成物の硬化反応を促進するために、硬化触媒を添加してもよい。触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチル

## 25

アミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩; 過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂; 過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物; アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。その使用量としては特に制限はないが、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に対し、0.01~10重量%用いるのが好ましい。

【0050】主成分である架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、必要に応じて上記硬化触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場

## 26

合は、この重合体のみでは硬化速度が比較的遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。硬化条件としては特に限定されず、一般に0~100℃、好ましくは10~50℃で1時間~1週間程度である。硬化物の性状は、用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

## 用途

本発明の硬化性組成物の用途は特に限定されないが、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガasket、各種成形材料、人工大理石等である。中でもシーリング材が好ましい。本発明の重合体は主鎖が炭素-炭素結合で構成されているので、耐熱性、耐候性が高いシーリング材として用いることが可能である。

## 【0051】

【発明の効果】本発明によれば、末端にアルケニル基を有し、更に分子量や分子量分布が制御されたビニル系重合体をこれまでの方法より容易に得ることができる。さらに、この重合体そのもの、あるいは、末端を架橋性シリル基に変換したものをを用いて硬化性組成物にすることができる。この重合体は耐候性が高い等の優れた特性を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H017 AA04 AB01 AB13 AB15 AB17  
AC16 AC19  
4J027 AA01 AA08 AJ01 CD01 CD08  
CD09  
4J100 AA02P AA03P AB02P AB03P  
AB04P AB07P AB08P AC02P  
AC03P AC04P AC24P AC26P  
AC27P AD03P AG02P AG04P  
AG08P AJ09P AK32P AL03P  
AL04P AL05P AL08P AL09P  
AL10P AL34P AL36P AM02P  
AM15P AM43P AM45P AM47P  
AM48P AP16P AS02P AS03P  
BA05P BA29P BA56P BA71H  
BA77H BA77P BA81H BB01H  
BB18P BC04P BC43H BC43P  
FA03 HA35 HA37 HC36 HC79  
HC83 JA00 JA03